

Über das Salzsäurebindungs- vermögen der Kuhmilch

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Medizinischen
Fakultät der Hessischen Ludwigs - Universität zu
Gießen

Vorgelegt von

Jlva Avramowitch

geb. in Vranje (Jugoslavien)

Gießen 1928

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen
Fakultät zu Gießen

Referent: Professor Dr. H. Koeppe

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Für die Ernährung des Säuglings ist die Kuhmilch das wichtigste Ersatzmittel der Frauenmilch. Bei der Verdauung spielt die Salzsäure bei dem Säugling ebenfalls eine große Rolle, wie es bei den Erwachsenen der Fall ist.

Die Einwirkung der Magensalzsäure auf die Kuhmilchnahrung ist für die Verdauungs-Beurteilung von großer Wichtigkeit. Um hierüber Aufschluß zu bekommen, hat man im Reagenzglas Kuhmilch mit Salzsäure versetzt und die Veränderung beobachtet. Es zeigt sich bei diesen Versuchen, daß ein Niederschlag entsteht: die abfiltrierte Flüssigkeit weniger Säure enthält als zur Milch zugesetzt wurde.

Im Jahre 1882 war es Uffemann, der durch Zugabe der Milch zur Säure das Verhalten der frischen Kuhmilch gegen verdünnte Salz- und Milchsäure und den dadurch einsetzenden Gerinnungsvorgang zum erstenmale näher beschrieb und methodisch behandelte fest, daß man bei einem bestimmten Mischungsverhältnis gar keine, bei einem anderen sehr dünne, bei einem weiteren wiederum dickflockigen Ausfällung findet. Ja eine durch verdünnte Salzsäure hervorgerufene Ansäuerung kann durch Zusatz einer gewissen Menge der nämlichen Säure wieder zum Verschwinden gebracht werden.

Auch mit verdünnter Milchsäure hat Uffemann Versuche angestellt. Es war nicht unerheblich anders als bei der Einwirkung von Salzsäure. Während bei letzterer der Umschlag ganz plötzlich erfolgte, trat bei der Milchsäure schon eine Ausfällung auf in dem Augenblicke, in welchem 1,8 ccm Milch zugegossen wird. Die Ausfällung ist anfänglich sehr dünn, wird aber dann bei Zusatz von einigen Tropfen Milch dickflockiger. Mehr Zusatz von Milchsäure und das ist das Eigenartige, löst die Flocken nicht auf. Sie verschwinden aber innerhalb kurzer Zeit durch Schütteln mit 2⁰/₀ HCl.

Uffemann beschränkte sich also in seinen Versuchen darauf, festzustellen, wann bei Zugabe von Milch zur Salz- oder Milchsäure flockige Ausfällung des Caseins auftrat, fand jedoch auf der anderen Seite die wichtige Tatsache, dass die bei der verdünnten Salzsäure hervorgerufene Ausfällung durch ein Plus der nämlichen Säure wieder verschwindet.

Von den Forschern Leo (1889), Heubner und Müller (1890) wurde der Begriff „Salzsäuredefizit“ und „Salzsäurebindungsvermögen“ der Milch aufgestellt. Müller stellte Versuche an, indem er zu Frauen- auch zur Kuhmilch HCl zusetzte und die auftretende Kongoreaktion dieser Gemische beobachtete. Er fand, daß man in Frauenmilche HCl bis zu einer Konzentration von 0,1-0,16⁰/₀ zugeben müsse, um Kongoreaktion zu erhalten.

Bei Kuhmilch müßte eine Konzentration 0,3-0,15% HCl in der Milch erreicht werden bis die kongo Reaktion positiv wurde. Es war also eine hohe HCl Konzentration in der Milch nötig zur Erreichung der kongo Reaktion. HCl allein reagiert schon bei 0,001% HCl Gehalt auf kongo positiv. Müller und Heubner schlossen daraus, daß ein großer Teil der zugesetzten HCl von der Milch gebunden wurde. Seitdem ist dieses sogenannte Salzsäurebindungsvermögen vielfach Gegenstand der Untersuchung geworden. Neben diesem Begriff „Salzsäurebindungsvermögen“, finden wir in der Literatur den Begriff „Salzsäuredefizit“, das will besagen: „setzt man eine bestimmte Menge Salzsäure zu einer bestimmten Menge Kuhmilch und bestimmt dann den Säuregehalt des Filtrates durch Rücktitrieren, so findet man weniger Salzsäure als der Milch zugesetzt worden war. Dieses sogenannte „Salzsäuredefizit“ ist natürlich bei Beurteilung der Salzsäure Sekretion des Säuglingsmagens von grundlegender Bedeutung.

Aron hat 1914 auch mit Hilfe der Gasketten-Methode dieses Verhältnis untersucht. Er fand, daß die H.-Jonenkonzentration der HCl durch Kuhmilch und Frauenmilch herabgesetzt wird; durch Kuhmilch erheblich mehr als durch Frauenmilch: während durch Titration das Salzsäurebindungsvermögen der Kuhmilch $3\frac{1}{2}$ mal so groß gefunden wird, fand es Aron nach seiner Methode ein einhalb mal so groß. Abgesehen von diesem großen Unterschied ist aber auch mit der Gasketten-Methode ein Salzsäuredefizit nachzuweisen.

Die Beobachtung, daß beim Säurezusatz zu Milch nicht die ganze Menge der Säure bei Zurücktiteren gefunden wird, führte zu der Vorstellung, daß von der zugesetzten Säure eben ein Teil verschwunden ist, daß ein Säuredefizit eingetreten ist. Zur Erklärung dieses Resultats der Versuche nahm man an, daß die verschwundene Säure an Salze und Kasein der Milch neutralisiert oder gebunden wird. Von dieser Auffassung ausgehend sprach man dann von einem „Säurebindungsvermögen“ der Milch. Diese Auffassung finden wir noch in Lehrbüchern der jüngsten Zeit, z. B. Bendix (1923, p. 11 u. 47), Handbuch von Feer 1926 und auch in der Literatur Hugo Meyer 1926.

Vom einfach chemischen Standpunkt aus ist dieses Säurebindungsvermögen der Milch schwer verständlich.

Wenn wir frisch entnommener, also neutraler Milch eine bestimmte Menge Säure zusetzen, so kann diese Säure (chemisch gedacht) nicht verschwinden, Trotz der mannigfachen Umsetzungen zwischen basischer und sauren Valenzen kann weder basisch noch sauer einfach verschwinden: es müßte denn sein, daß auch eine saure Valenz Säure binden könnte. Dies scheint man von Casein anzunehmen, wenn man sagt, daß die Salzsäure mit den Eiweiskörpern der Milch Verbindungen eingeht. Der Haupteiweiskörpern der Milch ist Casein, und Casein ist

eine Säure. Zur Erklärung dieser zwar landläufigen Auffassung, die aber doch schwer verständlich bleibt, hat Troitsch 1914 Versuche angestellt. Er fand, daß das sogenannte „Säuredefizit“ bedingt ist durch die Versuchsanordnung.

1.) Die der Milch zugesetzte Säure läßt sich vollkommen wieder zuzücktitrieren, wenn man den entstehenden Niederschlag nicht entfernt.

2.) Wird der bei dem Säurezusatz ausfallende Niederschlag nicht mit zurücktitriert, also nur das Filtrat titriert, so findet man das Defizit an Säure.

3.) Genau das bei Zurücktitrieren des Filtrats gefundene Defizit an Säure enthält man bei der Rücktitration des abfiltrierten Niederschlags.

Bei Zusatz von HCl zu Milch verschwindet also keine Säure, aber natürlich verschiebt sich die gegenseitig Bindung von Säuren und Basen vollständig. Der Niederschlag, der beim Zusatz von Säure entsteht, war vorher an eine Base gebunden in Lösung und wurde durch den Zusatz von Säure aus seiner Verbindung ausgetrieben, die zurückbleibende Base ging in Bindung mit der zugesetzten Säure: wie HCl treibt diese eine schwächere Säure aus ihrer Verbindung aus und da diese schwächere Säure Wasser unlöslich ist, fällt sie aus. Die Menge der ausgefallenen unlöslichen schwachen Säure bedingt das als „Säurebindungsvermögen“ der Milch beschriebene Säuredefizit. Als diese schwächere, Wasser unlösliche Säure der Milch, werden wir die Caseinsäure ansprechen. In der Milch ist Casein an eine Base gebunden als Salz und als solches löslich. Von dieser Base oder von diesen Basen wird die Salzsäure gebunden und die Caseinsäure, welche eben in Wasser unlöslich ist, fällt aus. Nach dieser Erklärung des Vorganges ergibt sich der Unterschied, des sogenannten Salzsäurebindungsvermögen bei der Kuhmilch und bei der Frauenmilch einfach dadurch, daß bei der Kuhmilch mehr Caseinsäure ausgefällt wird als bei der Frauenmilch, weil die Kuhmilch mehr Casein hat als die Frauenmilch.

Aron hat S. f. K. 1914 S. 288 an Hand der Gaskettenmethode durch die Untersuchung der Azidität verschiedener Milchsäuregemische, festgestellt, daß die Herabsetzung der H -Jonenkonzentration auf einer Bindung der Salzsäure beruht. Er macht denselben Versuch wie Müller, er versetzte die Milch mit HCl . Mit Hilfe der Gaskettenmethode bestimmte er die H -Jonenkonzentration, die in dem Gemisch vorhanden ist. Nach Aron's Angabe muß sich die H -Jonenkonzentration vermindern und zwar so stark, als die bei der Bildung der Caseinsäure freigemachten Basen Salzsäure gebunden haben. Müller hat die Azidität, die in der Flüssigkeit enthalten ist, bestimmt, und Aron hat ebenfalls nur die H -Jonenkonzentration in der Flüssigkeit gemessen. Die Caseinsäure, die durch die Salzsäure ausgefällt wird,

liegt ungelöst am Boden und bildet kein H-Jonen. In der Lösung werden die H-Jonen verschwinden durch die Basen, die von dem Kasein abgespalten. Dieses ist auch die Ursache des Rückganges der H-Jonen, der mit Hilfe der Gaskettenmethode festgestellt wurde. Je mehr Kaseinsäure ausfällt, umso größer ist der H-Jonen Rückgang, bei der Kuhmilch mehr, als bei der Frauenmilch. Dies hat Müller sowie auch Aron mit Hilfe der Gaskettenmethode festgestellt. Zu ihrer vollständigen Höhe steigt die H-Jonenkonzentration erst, wenn das Kasein völlig ausgefüllt ist.

Middendorf (1922) hat das Basenbindungsvermögen des Quarks und Molke bei spontan Gerinnung getrennt untersucht. Die Summe des Basenbindungsvermögens des Quarks und das Basenbindungsvermögen der Molke war annähernd gleich dem Basenbindungsvermögen der gesamten Milch, aber die gesamte Azidität war höher. Middendorf untersuchte das Basenbindungsvermögen des Niederschlags zu verschiedenen Zeiten der Spontangerinnung der Milch, also in gewissem Sinne ersetzt er die bei den Müller'schen Versuchen zugesetzte Salzsäure durch die Spontangerinnung entstehende Milchsäure, hierbei mußte ein Säuredefizit in dem Basenbindungsvermögen des Quarks gefunden werden. Er fand nun, daß die Azidität des Quarks mit Zunahme der Säure auch zunimmt. (S. 14)

Frey versuchte das „Säuredefizit“ der Milch bei Verwendung verschiedener Säuren zu bestimmen, konnte in zahlreichen Versuchen zu keinem einheitlichen Resultat kommen.

1. Das Säuredefizit ist verschieden bei verschiedener Milch und gleicher Säure und gleicher Säuremenge.

2. Das Säuredefizit ist verschieden bei einer Eigenazidität der Milch von 0 jedoch am geringsten bei derselben Milch und gleicher Säure und verschiedener Säuremenge.

3. Das Säuredefizit ist in geringem Maße verschieden bei derselben Milch und verschiedener Säure und gleicher Säuremenge.

Wir erkennen weiter, daß auf die Versuchsanordnung bei allen derartigen Versuchen das Alter der Milch einen wesentlichen Einfluß zu haben scheint. Es liegt aber doch durchaus im Bereich der Möglichkeit einem event. gesetzmäßigen Verhalten der Rückstandsazidität auf die Spur zu kommen, wenn man die Milch so frisch wie irgend möglich zu der Untersuchung verwenden würde.

Mir wurde die Aufgabe gestellt, Milch unmittelbar nach dem Melken und von derselben Milch in gewissen Zeitabständen auf Basenbindungsvermögen und auf das Salzsäuredefizit bei Zusatz bestimmter Mengen Salzsäure zu untersuchen. Das Beschaffen der Milch und die Gelegenheit unmittelbar nach dem Melken zu untersuchen, bot sich mir auf dem Versuchsgut der Universität Gießen (Harthof), wo ich neben dem Stall einen Raum für Untersuchung benutzen konnte. Immer in meiner Gegenwart wurde von derselben Kuh ein halber Liter Milch gemolken.

Zu Beginn des Versuches wurden 10 Proben zu je 20 ccm in Bechergläschen aufgestellt. Die erste Probe wurde sofort untersucht, die nächste in Abständen von je 8 Stunden. Die Unterschiede der Untersuchungsergebnisse sind also allein durch das verschiedene Alter der Milch bedingt,

Die Untersuchungen erfolgten in zweierlei Anordnung; A und B. Bei der Untersuchung A wurde von der Milch Probe mit Phenolphthalein die Azidität bestimmt. Dieser neutralisierten Milchprobe wurden dann 10 ccm $\frac{1}{10}$ normale Salzsäure zugesetzt, filtriert und vom Filtrat die Azidität bestimmt und aus dieser das Salzsäuredefizit.

Versuch 1 A

Die Neutralisierung der Probe verlangte 4,0 ccm $\frac{1}{10}$ normal NaOH. Das Glas enthält jetzt 24 ccm, dazu 10 ccm $\frac{1}{10}$ normal HCl gibt 34 ccm. Wenn wir jetzt von dem Filtrat 17 ccm, die Hälfte von 34 ccm nehmen, so sind darin enthalten: Erstens die Hälfte der Molke von 20 ccm Milch, die Hälfte der zugesetzten Lauge und die Hälfte der zugesetzten Säure. Die Azidität dieser 17 ccm Filtrat wurde mit 3,9 ccm bestimmt, daraus berechnet sich HCl-Defizit aus $5,0 - 3,9 = 1,1$.

Bei der Versuchsanordnung B wurde folgendermaßen vorgegangen: 20 ccm derselben Milch wie bei A wurden unmittelbar 10 ccm $\frac{1}{10}$ normal HCl zugesetzt und filtriert. In 15 ccm des Filtrates wäre also 10 ccm Molke der Milch und 5 ccm $\frac{1}{10}$ normal HCl. Die Azidität der 15 ccm Filtrate vermindern sich um 5 ccm der zugesetzte HCl und weiter vermindert, um 2 ccm der Azidität der Milch wie bei Anordnung A bestimmt ergibt das HCl-Defizit bei dieser Anordnung B.

Versuch 1 B

20 ccm Milch wie bei A werden mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ normal HCl versetzt.

15 ccm des Filtrates ergaben eine Azidität von 4,0 ccm. Da in 15 ccm Molke 5 ccm zugesetzte HCl und 2 ccm eigene Azidität der Milch enthalten sind, müssen wir das Säuredefizit berechnen $5 + 2 - 4 = 3,0$.

Mir sehen also, dass bei Versuchsordnung A für dieselbe Milch ein Salzsäuredefizit 1,1 ccm, bei Versuchsordnung B, 3,4 erhalten haben.

Versuchsprotokolle.

Gewöhnliche Milch.

Versuch 1:

31. März 1927, 8 Uhr früh, ganz frische Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,0 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,9 = 1,1	S. Def. 5 + 2 = 7 - 3,9 = 3,1

Versuch 2:

31. März 1927, 4 Uhr nachmittags, 8 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,2 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,8 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,2 = 0,8	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 3,8 = 3,4

Versuch 3:

1. April 1927, 8 Uhr früh, 24 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
4,2 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,8 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,2 = 0,8	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 3,8 = 3,4

Versuch 4:

1. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 32 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,2 ccm Filtr. + 3,8 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,8 = 1,2	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 3,9 = 3,3

Versuch 5:

2. April 1927, 8 Uhr früh, 48 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,6 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,3 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,8 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,9 = 1,1	S. Def. 5 + 2,3 = 7,3 - 3,8 = 3,5

Versuch 6:

2. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 56 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,0 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,5 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,1 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,3 = 0,7	S. Def. 5 + 2,5 = 7,5 - 4,1 = 3,4

Versuch 7:

3. April 1927, 8 Uhr früh, 72 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,8 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,4 ccm Filtr. + 5 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,0 ccm NaOH
S. Def. 5 - 5 = 0	S. Def. 5 + 2,4 = 7,4 - 4 = 3,4

Versuch 8:

3. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 80 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,0 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,5 ccm Filtr. + 10 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,5 = 7,5 - 4,2 = 3,3

Versuch 9:

4. April 1927, 8 Uhr früh, 96 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,2 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,6 ccm Filtr. + 4,8 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,6 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,8 = 0,2	S. Def. 5 + 2,6 = 7,6 - 4,6 = 3,0

Versuch 10:

6. April 1927, 8 Uhr früh, ganz frische Milch.

A	B
20 ccm Milch + 3,8 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
16,9 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,9 = 1,1	S. Def. 5 + 1,9 = 6,9 - 3,9 = 5,0

Versuch 11:

6. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 8 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,8 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,1 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,0 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,2 = 0,8	S. Def. 5 + 2,1 = 7,1 - 4 = 3,4

Versuch 12:

7. April 1927, 8 Uhr früh, 24 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,2 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,8	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 4,0 = 3,0

Versuch 13:

7. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 32 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,6 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,3 ccm Filtr. + 4,5 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,5 = 0,5	S. Def. 5 + 2,5 = 7,3 - 4,8 = 3,0

Versuch 14:

13. April 1927, 8 Uhr früh, ganz frische Milch.

A	B
20 ccm Milch + 3,8 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
16,9 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,9 = 1,1	S. Def. 5 + 1,9 = 6,9 - 3,9 = 3,0

Versuch 15:

13. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 8 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,2 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,0 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,5 = 0,7	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 4,0 = 3,2

Versuch 16:

14. April 1927, 8 Uhr früh, 24 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,6 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,3 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,3 = 7,3 - 4,3 = 3,1

Versuch 17:

14. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 32 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,6 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,3 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,3 = 7,3 - 4,3 = 3,0

Versuch 18:

15. April 1927, 8 Uhr früh, 48 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,0 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,5 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,3 = 0,7	S. Def. 5 + 2,5 = 7,5 - 4,3 = 3,2

Versuch 19:

15. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 56 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,2 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,6 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5,0 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,6 = 7,6 - 4,2 = 5,4

Versuch 20:

16. April 1927, 8 Uhr früh, 72 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,2 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,6 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,6 = 7,6 - 4,3 = 3,3

Versuch 21:

16. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 80 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,4 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,7 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,2 = 0,8	S. Def. 5 + 2,7 = 7,7 - 4,4 = 3,3

Versuch 22:

17. April 1927, 8 Uhr früh, 96 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,8 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,9 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,3 = 0,7	S. Def. 5 + 2,9 = 7,9 - 4,4 = 3,5

Zentrifugierte Milch.**Versuch 23:**

6. April 1927, 8 Uhr früh, ganz frische Milch.

A	B
20 ccm Milch + 3,6 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
16,8 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,8 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,9 = 1,1	S. Def. 5 + 1,8 = 6,8 - 3,8 = 3,0

Versuch 24:

6. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 8 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,2 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,1 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,3 = 0,7	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 4,1 = 1,2

Versuch 25:

7. April 1927, 8 Uhr früh, 24 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,2 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 4,1 = 2,9

Versuch 26:

7. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 32 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,6 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,3 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 4,2 = 3,0

Versuch 27:

13. April 1927, 8 Uhr früh, ganz frische Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,0 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,9 = 1,1	S. Def. 5 + 2 = 7,0 - 3,9 = 3,1

Versuch 28:

13. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 8 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,6 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,3 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,1 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,3 = 7,3 - 4,1 = 3,2

Versuch 29:

14. April 1927, 8 Uhr früh, 24 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,8 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,4 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,3 = 0,7	S. Def. 5 + 2,4 = 7,4 - 4,2 = 3,2

Versuch 30:

14. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 32 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,8 ccm NaOH	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
+ 10 „ HCl	
17,1 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,2 = 0,8	S. Def. 5 + 2,4 = 7,4 - 4,2 = 3,2

Versuch 31:

15. April 1927, 8 Uhr früh, 48 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,5 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,3 = 0,7	S. Def. 5 + 2,5 = 7,5 - 4,2 = 3,3

Versuch 32:

15. April 1927, 4 Uhr nachmittags, 56 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,2 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,6 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,4 = 0,6	S. Def. 5 + 2,6 = 7,6 - 4,2 = 3,4

Versuch 33:

16. April 1927, 8 Uhr früh, 72 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 5,6 ccm NaOH	
+ 10 „ HCl	20 ccm Milch + 10 ccm HCl
17,8 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,4 ccm NaOH
S. Def. 5 - 4,2 = 0,8	S. Def. 5 + 2,8 = 7,8 - 4,4 = 3,4

Versuch 34, mit Milchsäure:

8 Uhr früh, ganz frische Milch.

A	B
20 ccm Milch + 3,8 ccm NaOH	
+ 10 „ Milchs.	20 ccm Milch + 10 ccm Milchs.
16,9 ccm Filtr. + 3,6 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,6 = 1,4	S. Def. 5 + 1,9 = 6,9 - 3,9 = 3,0

Versuch 35:

4 Uhr nachmittags, 8 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4 ccm NaOH	
+ 10 „ Milchs.	20 ccm Milch + 10 ccm Milchs.
17 ccm Filtr. + 3,9 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,9 = 1,1	S. Def. 5 + 2 = 7 - 4 = 3

Versuch 36:

8 Uhr früh, 24 Stunden alte Milch.

A	B
20 ccm Milch + 4,2 ccm NaOH	
+ 10 „ Milchs.	20 ccm Milch + 10 ccm Milchs.
17,1 ccm Filtr. + 3,8 ccm NaOH	15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH
S. Def. 5 - 3,8 = 1,2	S. Def. 5 + 2,1 = 7,1 - 4,2 = 2,2

Versuch 37:

4 Uhr nachmittags, 32 Stunden alte Milch.

A

B

20 ccm Milch + 4,4 ccm NaOH
 + 10 „ Milchs.

20 ccm Milch + 10 ccm Milchs.

17,2 ccm Filtr. + 4,0 ccm NaOH

15 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH

S. Def. 5 - 4 = 1

S. Def. 5 + 2,2 = 7,2 - 4,2 = 3

Versuch 38:

8 Uhr früh, 48 Stunden alte Milch.

A

B

20 ccm Milch + 4,8 ccm NaOH
 + 10 „ Milchs.

20 ccm Milch + 10 ccm Milchs.

17,4 ccm Filtr. + 4 ccm NaOH

15 ccm Filtr. + 4,8 ccm NaOH

S. Def. 5 - 4 = 1

S. Def. 5 + 2,4 = 7,4 - 4,8 = 2,6

Versuch 39:

4 Uhr nachmittags, 56 Stunden alte Milch.

A

B

20 ccm Milch + 5,2 ccm NaOH
 + 10 „ Milchs.

20 ccm Milch + 10 ccm Milchs.

17,6 ccm Filtr. + 4,2 ccm NaOH

15 ccm Filtr. + 5 ccm NaOH

S. Def. 5 - 4,2 = 0,8

S. Def. 5 + 2,6 = 7,6 - 5 = 2,6

Versuch 40:

8 Uhr früh, 72 Stunden alte Milch.

A

B

20 ccm Milch + 5,6 ccm NaOH
 + 10 „ Milchs.

20 ccm Milch + 10 ccm Milchs.

17,8 ccm Filtr. + 4,3 ccm NaOH

15 ccm Filtr. + 5,8 ccm NaOH

S. Def. 5 - 4,3 = 0,7

S. Def. 5 + 2,8 = 7,8 - 5,8 = 2,6

Zusammenfassung:

Mit ganz frischer Milch wurden in dieser Weise Versuche angestellt:

Versuch Nr.		1	10	14
Versuchsanordnung A =		1.1	1.1	1.1
" " B =		3.1	3.0	3.0

Einen etwaigen Einfluß des Fettes auszuschalten, wurden dieselben Versuche mit zentrifugierter Milch angestellt. Es fand sich:

Versuch Nr.		23	27
Versuchsanordnung A =		1.1	1.1
" " B =		3.0	3.1

Also auch hier finden wir dieselben Resultate.

Es wurde die Frage aufgeworfen, wie sich die Resultate gestalten, wenn die Eigenazidität der Milch durch Spontonsäuerung steigt?

Nach 0 bis 96 Stunden wurde in genau der gleichen Weise das Salzsäuredefizit nach den beiden Versuchsanordnungen bestimmt:

Gewöhnliche Milch			
Versuch	Alter nach Stunden	Anordnung A	Anordnung B
Nr. 1	0	1,1	3,1
" 2	8	0,8	3,4
" 3	24	0,8	4,4
" 4	32	1,2	3,3
" 5	48	1,1	3,5
" 6	56	0,6	3,4
" 7	72	0,7	3,4
" 8	80	0,6	3,3
" 9	96	0,2	3,0
" 10	0	1,1	3,0
" 11	8	0,8	3,1
" 12	24	0,6	3,0
" 13	32	0,5	3,0
" 14	0	1,1	3,0
" 15	8	0,7	3,2
" 16	24	0,6	3,1
" 17	32	0,6	3,0
" 18	48	0,7	3,2
" 19	56	0,6	3,4
" 20	72	0,6	3,3
" 21	80	0,8	3,3
" 22	96	0,7	3,5

Zentrifugierte Milch.

Versuch	Alter nach Stunden	Anordnung	Anordnung
		A	B
Nr. 23	0	1,1	3,0
" 24	8	0,7	3,1
" 25	24	0,6	2,9
" 26	32	0,6	3,0
" 27	0	1,1	3,1
" 28	8	0,6	3,2
" 29	24	0,7	3,2
" 30	32	0,8	3,2
" 31	48	0,7	3,3
" 32	56	0,6	3,4
" 33	72	0,8	3,4

Das Ergebnis dieser Versuche ist folgendes:

- 1) Trotzdem der Säurungsgrad der Milch ganz verschieden ist, zeigt sich doch das Salzsäuredefizit innerhalb der Versuchsfehler constant und zwar sowohl bei Versuchsanordnung A als bei B.
- 2) Constant ist das Salzsäuredefizit bei Versuchsanordnung B gering, bei Versuchsanordnung A gros. Bei A durchschnitt 0,7 bei B 3,2. Eine Erklärung hierfür ist vorläufig nicht zu geben.

Um zu untersuchen, ob etwa bei diesen beiden Versuchsanordnungen die Verwendung der Salzsäure verantwortlich für den Unterschied zu machen ist, wurden noch Versuche angestellt, bei denen an statt Salzsäure Milchsäure verwendet wurde. Diese neue Versuchsreihe wurde in genau derselben Weise angestellt, mit dem kleinen Unterschied, dass statt Salzsäure Milchsäure verwendet wurde.

Versuch	Alter nach Stunden	Anordnung	Anordnung
		A	B
Nr. 34	0	1,4	3,0
" 35	8	1,1	3,0
" 36	24	1,2	2,0
" 37	32	1,6	3,0
" 38	48	1,0	2,6
" 39	56	0,8	2,1
" 40	72	0,7	2,1

Das Ergebnis meiner Untersuchung ist folgendermassen: Das sogenannte Salzsäuredefizit ist bedingt durch die Menge des ausgefällten Kaseins, welches als schwache Säure von der Milch zugesetzte stärkere Säure aus seinen Verbindungen verdrängt und weil in Wasser unlöslich zu Boden fällt. Es müsste also die Menge des ausgefällten Kaseins mit dem Salzsäuredefizit in bestimmter Beziehung stehen und das ermittelte Salzsäuredefizit in dem Masse für die Kaseinmenge ausgefällt

sein. Die bisherige Untersuchungen ergaben je nach der Versuchsanordnung für dieselbe Milch verschiedene Salzsäuredefizit.

Aus den hier angestellten Untersuchungen ergibt sich nun, dass bei derselben Versuchsanordnung doch eine gewisse Constanz der Versuchsergebnisse gefunden wird, aber zwischen den beiden Versuchsanordnungen bleibt auch das Resultat constant verschieden.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Koeppe und Herrn Dr. Pfaff für die freundliche Förderung meiner Arbeit zu danken.

Literatur.

- J, Uffelmann: Das Verhalten der Kuhmilch gegen verdünnte Salz- und verdünnte Milchsäure sowie gegen gegen künstlichen Magensaft. Archiv für ges. Physiologie von Dr. E. Pflüger, Bd. 29, 1882.
- Leo: Über die Funktion des normalen und kranken Magens und die therapeutischen Erfolge der Mengenausspülung im Säuglingsalter. Berliner klin. Wochensh. 1888.
- Chatrein: Über Einwirkung der Salzsäure des Magensaftes auf die Milch. Inaug. Diss. Bonn 1991.
- Müller: Zur Kenntnis des Verhaltens von Milch und Kasein zur Salzsäure. Jahrb. für Kinderheilkunde Bd. 35, 1892.
- Heubner: Über Verhalten der Säure während der Magenverdauung des Säuglings. Jahrbuch für Kinderheilkunde, Bd. 32, 1892.
- Wolf: Über Salzsäurebildung. Inaug. Diss. Würzburg, 1891.
- Aron: Das Salzsäurebildungsvermögen von Frauen- und Kuhmilch. Jahrb. für Kinderheilk. 1914.
- Middendorf: Über Basenbindungsmögen des Quarkes. Inaug. Diss. Gießen 1922.
- Frey: Über das Verhalten der Kuhmilch gegenüber Zusatz von verschiedenen Säuren. Inaug. Diss. Gießen 1922.
- Troitsch: Über Salzsäurebindungsvermögen. Inaug. Diss. Gießen 1914.
- H. Meyer: Eine neue Methode zum Nachweis von Frauenmilchverfälschung. Jahrb. f. Kinderheilk. LXXV. Bd. 1926.

Lebenslauf.

Ich, JIya Avramowitch, wurde 2. Dezember 1898 zu Vranje (Serbien) geboren. Ich besuchte die Volksschule und das Gymnasium. Anfang des Krieges wurde ich ins Heer eingezogen. Nach dem Kriege begann ich das medizinische Studium. Ich besuchte die Universitäten in London, Wien und Graz. Am Letzteren bestand ich die Vorprüfung. Die letzten zwei Semester verbrachte ich an der Hessischen Ludwigs-Universität in Gießen.

